



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09053166 A**(43) Date of publication of application: **25.02.97**

(51) Int. Cl

C23C 2/12
B32B 15/08
C22C 38/00
C23C 2/28
C23C 28/00

(21) Application number: **07329193**(22) Date of filing: **18.12.95**(30) Priority: **05.06.95 JP 07138317**(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **MAKI JUN**
INOKUCHI RIE
OMORI TAKAYUKI
OKADA NOBUYOSHI

(54) **PRODUCTION OF RUST PREVENTIVE STEEL SHEET FOR FUEL TANK EXCELLENT IN PRESS WORKABILITY AND CORROSION RESISTANCE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a rust preventive steel sheet having excellent press workability and corrosion resistance when being used as an automotive fuel tank.

SOLUTION: A steel sheet for deep drawing, preferably the one contg. C, Si, Al, Ti and Nb and furthermore contg., if necessary, B is plated by an Al plating bath contg. 3 to 12% Si to regulate the plating weight to 30 to 300g/m² by both sides, which is thereafter cooled to 300°C at 310°C/sec average cooling rate. After that, annealing treatment is executed at 200 to 500°C for 5 to 20hr. If required, this steel sheet is coated with resin contg. 20 to 90% metal powder by 2 to 100μm thickness, and the uppermost surface layer is coated with organic

lubricating coating by 1 to 10μm thickness according to necessary. Thus, the steel sheet produced by this method has excellent plating adhesion and corrosion resistance after working so as to withstand severe press working.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-53166

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 2/12			C 2 3 C 2/12	
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	G
C 2 2 C 38/00	3 0 1		C 2 2 C 38/00	3 0 1 T
C 2 3 C 2/28			C 2 3 C 2/28	
28/00			28/00	C
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-329193

(22) 出願日 平成7年(1995)12月18日

(31) 優先権主張番号 特願平7-138317

(32) 優先日 平7(1995)6月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 真木 純

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 井ノ口 理枝

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 大森 隆之

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 椎名 強 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法

(57) 【要約】

【課題】 自動車燃料タンクとして使用した際に優れたプレス加工性、耐食性を有する防錆鋼板の製造法を提供する。

【解決手段】 深絞り用鋼板、望ましくはC、Si、Al、Ti、Nb、さらに必要に応じてBを含有する鋼板を、Siを3~12%含有するAlめっき浴でめっきし、付着量を両面で30~300g/m²に調節した後、300℃までの平均冷却速度を10℃/秒以上で冷却する。その後200~500℃、5~20hr焼鈍処理を行う。この鋼板に必要なに応じて金属粉末を20~90%含有する樹脂を厚さ2~100μmで塗装し、さらに必要に応じて有機潤滑皮膜を1~10μm最表層に塗布する。

【効果】 この製造法で製造した鋼板は厳しいプレス加工に耐える優れためっき密着性、加工後耐食性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板表面に、Siを3～12重量%含有する溶融Al-Si合金めっきを両面で付着量30～300g/m²施し、めっき後の300℃あるいはそれ以下の温度までの平均冷却速度を10℃/sec以上として300℃以下まで冷却した後、さらに300～500℃で5～40時間の焼鈍を行うことを特徴とする、プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法。

【請求項2】 重量%で、C:0.01%以下、Si:0.1%以下、Al:0.1%以下、Ti、Nbの1種または2種を合計で(C+N)量の原子当量以上0.3%以下を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼板表面に、Siを3～12重量%含有する溶融Al-Si合金めっきを両面で付着量30～300g/m²施し、めっき後の300℃あるいはそれ以下の温度までの平均冷却速度を10℃/sec以上として300℃以下まで冷却した後、さらに300～500℃で5～40時間の焼鈍を行うことを特徴とする、プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法。

【請求項3】 重量%で、C:0.01%以下、Si:0.1%以下、Al:0.1%以下、Ti、Nbの1種または2種を合計で(C+N)量の原子当量以上0.3%以下、B:0.0002～0.0030%を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼板表面に、Siを3～12重量%含有する溶融Al-Si合金めっきを両面で付着量30～300g/m²施し、めっき後の300℃あるいはそれ以下の温度までの平均冷却速度を10℃/sec以上として300℃以下まで冷却した後、さらに300～500℃で5～40時間の焼鈍を行うことを特徴とする、プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法。

【請求項4】 焼鈍を行った後、さらに調質圧延を行った溶融Al-Si合金めっき済鋼板の表面に、クロメート処理層を金属クロム換算で10～40mg/m²施した後、その上層にZn、Al、Mg、Cu、Ni、Sn、10重量%Cr以上のステンレス、またはこれらの2種以上の合金からなる金属粉末の、1種または2種以上を20～95重量%含み、残部がエポキシ系、フェノキシ系、フェノール系、ポリエステル系、ポリウレタン系、フタル酸系、フッ素系、シリコン系に1種または2種以上からなる有機樹脂皮膜を厚さ2～100μm施すことを特徴とする、請求項1、2又は3に記載の、プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法。

【請求項5】 最外層に、厚さ1～10μmの有機潤滑皮膜を施すことを特徴とする、請求項4に記載の、プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車のガソリンタンクといった極めて苛酷な加工条件においてもプレス割れが発生せず、また成形後の耐食性が良好で、かつガソリンが酸化劣化した環境やメタノールやエタノールなどのアルコールを含む環境下で使用しても、孔あきや循環系のフィルター目詰まりを生じることのない、優れた加工性、耐食性を有する燃料タンク用防錆鋼板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近の自動車業界においては、従前にも増して車体の機能性、デザイン性が重視される傾向にある。自動車燃料タンクの設計は、車体のデザインにに合わせて最後に設計されることが通常で、その形状は益々複雑になっている。燃料タンクは自動車の重要保安部品であるため、この燃料タンクに使用される材料に要求される特性として、孔あき腐食を起こすことの無い高耐食性がある。しかし最近では、それに加えて高度のプレス成形に耐え得る加工性が重みを増している。

【0003】従来よりこの自動車燃料タンク用材料としては、ターンシートと称されるPb-Sn合金めっき鋼板(特公昭57-61833号公報)が主に使用されている。この材料はガソリンに対して安定な化学的性質を持ち、かつプレス成形性に優れ、まためっき皮膜が柔軟で成形後もめっきにクラック等が入ることがなく、従って優れた加工後の耐食性を有している。これ以外にも亜鉛めっき鋼板に厚クロメート処理を施した鋼板(特公昭53-19981号公報)も使用されており、Pb-Sn合金程ではないが、やはり優れた加工性、耐食性を有している。しかし近年環境への負荷という意味からもPbを使用しない材料が希求されている。

【0004】また、近年の原油問題に関連したガソリン不足を補うため、ガソリンに容易にブレンドでき、安価で、燃焼させても有害なガスを生じないという利点を持つメタノールやエタノールといったアルコール燃料の導入率が年々拡大の傾向にある。しかしこれらのアルコールやアルコール混合燃料を自動車用燃料に使用する際に、これらの燃料はガソリンとは異なる腐食特性を持つことから、従来のガソリンタンク用の材料は腐食のために使用できない可能性が強い。

【0005】具体的には、Pb-Sn合金めっき鋼板について言えば、Pb-Sn合金自体がメタノールやエタノールなどのアルコールに非常に溶解しやすい特性を有している点が問題である。一方亜鉛めっき鋼板に厚クロメート処理を施した材料については、亜鉛は鉄に比べて卑な電位を持つ金属であるから、プレス加工部等のめっき層が損傷した箇所では亜鉛の犠牲防食作用で赤錆、孔あきの発生は抑制されるが、亜鉛自身の溶出速度が大きく、浮遊性の白色沈澱物を多量に生成して燃料循環系統でフィルターの目詰まりを生じやすい欠点を有する。

【0006】こういった背景から、Pbを使用せず、Znよりも耐食性に優れた材料が求められている。その候補の一つが、アルミ（Al-Si）めっき鋼板である。アルミはその表面に安定な酸化皮膜が形成されるため、耐食性が良好で、アルコールやその混合ガソリン、あるいはガソリン等が劣化したときに生じる有機酸に対しても耐食性が良好である。従ってアルミめっき鋼板は、燃料タンク材料として大変有望な材料であるといえる。実際に特公平4-68399号公報において、アルミめっき鋼板にクロメート処理を施したアルコール燃料用燃料タンク用鋼板が提案されている。しかしながらこれまでアルミめっき鋼板が燃料タンク材料として使用されてこなかったのは、タンク材料として使用する上で幾つかの弱点があるからである。

【0007】まず、一般にアルミめっき鋼板の加工性はあまり良好ではない。これはアルミめっき層と鋼板の界面に生じる合金層と呼ばれるFe-Al-Siの金属間化合物層に起因するとされる。この層は非常に硬質な層で、厳しい加工をするとこの部分で破壊を生じてめっき剥離を生じることになる。またもう一つの弱点は、アルミめっき層はAl-Si合金で、Pb-Sn合金ほど軟らかく延性に富んだ金属ではないために、加工時にめっき層に無数のクラックが生じやすいことである。しかもアルミは鉄に対して犠牲防食能がないためクラックからの鉄の腐食が進行しやすく、一般に加工後の耐食性はあまり良好とは言えず、孔あきに至りやすい。

【0008】そこで本出願人は、特開平6-128713号公報に示すように、熔融アルミめっき後に加熱処理を行う方法を提案した。同公報は、ある程度以上の厚みのアルミめっき層を施し、熱処理を行うことによってアルミめっき層を軟質化し、加工時の硬質なFe-Al-Si系合金層からのクラック伝播を前記アルミめっき層で停止し、結果として加工後耐食性を改善した塗装アルミめっき鋼板の製造法である。この方法により、前記した2つの課題の中で加工後の耐食性が一応満足できるレベルとなった。しかしより厳しい加工に耐えるめっき密着性の課題はなおも残るものであった。

【0009】また本出願人は、特開平6-306637号公報に示すように、アルミめっき層にクロメート処理を施し、更に金属粉末を含む有機樹脂皮膜を形成する鋼板を提案した。同公報は、アルミめっき鋼板に樹脂被覆することで耐食性を特に向上させ、潤滑皮膜である有機樹脂皮膜に金属粉末を含有させることで抵抗溶接性、プレス加工性を改善した鋼板である。しかし燃料タンクへのプレス加工条件が更に厳しくなる現状においては、この鋼板でもプレス時に形状の複雑な部分等に応力が集中し、アルミめっき層でクラックを発生する可能性が高いため、タンク成形時の加工安定性、加工後の耐食性に難点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、前記の密着性の課題を解決し、通常のガソリンや酸化劣化したガソリンは勿論のこと、メタノール、エタノール等のアルコール燃料、あるいはこれらアルコール混合ガソリンに対して優れた耐食性を発揮し、かつタンク製造工程において今後増すと予想される苛酷なプレス条件に対し十分に耐え得る優れたプレス加工性を有し、加工後の耐食性の劣化も殆ど無く、しかも抵抗溶接性にも劣ることの無く、さらにPbを使用することの無い燃料タンク用防錆鋼板の製造法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような防錆鋼板を開発すべく種々検討した結果、耐食性についてはアルミめっきをベースとすれば良く、あるいは更に耐食性を高め、しかも抵抗溶接性を確保するために、金属粉末を含む有機樹脂皮膜を施すことによって、また密着性、加工後の耐食性についてはめっき後の冷却条件、焼鈍条件を適正化することによって、優れたプレス加工性（密着性と加工後耐食性）と耐食性を有する燃料タンク用防錆鋼板の製造法を完成させたものである。

【0012】そして本発明の要旨とするところは以下の製造法である。

(1) 鋼板表面に、Siを3~12重量%含有する熔融Al-Si合金めっきを両面で付着量30~300g/m²施し、めっき後の300℃あるいはそれ以下の温度までの平均冷却速度を10℃/sec以上として300℃以下まで冷却した後、さらに300~500℃で5~40時間の焼鈍を行うことを特徴とする、プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法。

【0013】(2) 重量%で、C:0.01%以下、Si:0.1%以下、Al:0.1%以下、Ti、Nbの1種または2種を合計で(C+N)量の原子当量以上0.3%以下を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる鋼板表面に、Siを3~12重量%含有する熔融Al-Si合金めっきを両面で付着量30~300g/m²施し、めっき後の300℃あるいはそれ以下の温度までの平均冷却速度を10℃/sec以上として300℃以下まで冷却した後、さらに300~500℃で5~40時間の焼鈍を行うことを特徴とする、プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法。

【0014】(3) 重量%で、C:0.01%以下、Si:0.1%以下、Al:0.1%以下、Ti、Nbの1種または2種を合計で(C+N)量の原子当量以上0.3%以下、B:0.0002~0.0030%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる鋼板表面に、Siを3~12重量%含有する熔融Al-Si合金めっきを両面で付着量30~300g/m²施し、めっき後の300℃あるいはそれ以下の温度までの平均冷却速度を10℃/sec以上として300℃以下まで冷却した後、さらに300~500℃で5~40時間の焼

鈍を行うことを特徴とする、プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法。

【0015】(4) 焼鈍を行った後、さらに調質圧延を行った溶融Al-Si合金めっき済鋼板の表面に、クロメート処理層を金属クロム換算で10~40mg/m²施した後、その上層にZn、Al、Mg、Cu、Ni、Sn、10重量%Cr以上のステンレス、またはこれらの2種以上の合金からなる金属粉末の、1種または2種以上を20~95重量%含み、残部がエポキシ系、フェノキシ系、フェノール系、ポリエステル系、ポリウレタン系、フタル酸系、フッ素系、シリコン系に1種または2種以上からなる有機樹脂皮膜を厚さ2~100μm施すことを特徴とする、前記(1)、(2)又は(3)に記載の、プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法。

(5) 最外層に、厚さ1~10μmの有機潤滑皮膜を施すことを特徴とする、前記(4)に記載の、プレス加工性、耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板の製造法である。

【0016】本発明を詳細に説明する。元来、アルミめっき鋼板のめっき層表面には、安定な酸化皮膜が形成されているため、ガソリンはもとより、燃料が劣化したときに発生する有機酸、アルコールやその混合ガソリンに対する耐食性が良好である。このアルミめっき鋼板を樹脂で塗装するとその耐食性は更に向上する。この際、塗装により燃料タンク材料に必須な特性である溶接性が劣化する懸念があるが、これに対しては樹脂の中に金属粉末を添加して塗膜の電気伝導度を向上させることで回避が可能である。しかしアルミめっき鋼板を自動車燃料タンク材に適用するときの課題は前記したように、苛酷なプレスをした際のめっき層剥離とめっき層クラック発生に伴う耐食性劣化である。

【0017】本発明は、この課題をめっき後の熱処理条件の適正化で解決したものである。特開平6-128713号公報に記載されているように、めっき後焼鈍することでめっき層中に固溶したFe、Siが析出してめっきが軟質化し、加工の際のクラック発生が抑制される。しかしこの場合めっき密着性については特に改善されるものではなかった。一般的にめっき皮膜の密着性は圧縮変形に弱い傾向があり、引張変形のための建材等の折曲げ加工においてはめっき剥離の懸念は殆ど無いが、燃料タンク材料のような圧縮、引張が両方加わり、かつ摺動の加わるような厳しい加工においては、めっきの密着性が重要な加工性の指標となる。そして本発明においては、めっき後の冷却条件を速くとり、かつその後焼鈍することでめっき密着性も十分良好なアルミめっき鋼板が得られることを知見したものである。さらにこの鋼板に耐食性を付与し、かつ溶接性を損なわないように金属粉末の入った樹脂で塗装する、あるいはさらにその外層に加工性付与のためにワックスを添加した樹脂層を設けるも

のである。

【0018】次に本発明の限定理由について説明する。まず鋼成分について説明する。鋼成分は燃料タンクのような複雑な形状に加工できるだけの成形性を有した鋼板であれば特に限定するものではない。一般にはこのような性能を持つ鋼板としてTi-IF系の鋼板が使用されており、本発明においてもこの鋼板を使用して十分な成形性が得られる。

10 C：本発明は自動車燃料タンク用材料を提供するもので、前述したように燃料タンクは複雑な形状に成形するために、鋼板としても成形性の高い材料を適用する必要がある。このため実質的に固溶C、Nを含有しない様な成分系を適用する。Cは言うまでもなく加工性を阻害する元素で、Ti、Nbでこれを固定するものの低い方が望ましい。本発明において上限を0.01%に限定する。

20 【0019】Si：Siは酸素との親和性が強く、溶融アルミめっき工程で表面に安定な酸化皮膜を形成しやすい。酸化皮膜が形成されるとめっき浴中でのAl-Fe反応を阻害してアルミめっき時に不めっきと呼ばれるめっき欠陥を形成しやすくなる。またこの元素は鋼板の加工性を阻害する元素でもあるので、Si量は少ない方が好ましく、0.1%以下とする。

Al：AlもSiと同じく酸素との親和性の強い元素で、溶融アルミめっきを困難にする傾向がある。また鋼板加工性を阻害するのもSiと同様で、この理由から上限を0.1%とする。

30 【0020】Ti、Nb：これらの元素はC、Nを固定する元素として知られ、これらの元素でC、Nを固定して実質的に固溶C、Nを無くした鋼板がIF鋼として知られ、このようなIF鋼は軟質であるのは勿論、深絞り性にも優れている。本発明においてもこの目的でTi、Nbを添加するものとする。その添加量は(C+N)の原子等量以上含有することが必要で、この値を下限とする。また添加量が多すぎても効果が飽和するとともに、特にTiについてはAl-Fe反応を促進する元素で量が多いと合金層が厚くなりやすくなる。従って上限を0.3%とする。

40 B：この元素は必要に応じて添加する。添加する場合には、下限を0.0002%とする。これはBは結晶粒界に析出して粒界強度を高め、2次加工割れを防止して加工性を向上させる効果がある。しかし多すぎても効果が飽和することと、かつ熱間強度が高くなりすぎて熱間圧延性が低下してしまう。従って上限を0.0030%とする。

50 【0021】次にめっき条件の限定理由を説明する。まずめっき浴中のSi添加量であるが、この元素は通常合金層を薄くする目的から10%程度添加されている。前述したように溶融アルミめっきで生成する合金層は非常に硬質で、かつ脆性であるために破壊の起点となりやす

い。従ってこの合金層は薄ければ薄いほど加工に対して有利に働く。Siは3%以上添加しないとこの合金層低減の効果が薄く、また12%超ではその効果が飽和するうえにSiが電気化学的にカソードとなりやすいことからSi量の増加はめっき層の耐食性劣化につながる。このためSi量は3~12%に限定する。

【0022】次にめっきの付着量であるが、これは一般的に増加するほど耐食性が増し、しかしめっき密着性が劣化する傾向がある。本発明においては加工後の耐食性と加工時のめっき密着性を向上させることを目的として、このためめっき後に冷却、焼鈍処理を行っている。めっき後焼鈍によりめっき層は軟質化して加工時のクラック発生を抑制するが、この効果を発揮するためには軟質なめっき層がある量以上必要である。一方めっき後の急冷と焼鈍によりめっき密着性も良好になるが、密着性は付着量が増すと劣化するためにこの処理を行ってもある付着量以上ではめっき密着性が劣化する。このような理由からめっき付着量については30~300 g/m²、好ましくは80~200 g/m²、さらに好ましくは100~150 g/m²とする。

【0023】次にめっき後のヒートパターンについて説明する。本発明はめっき後に急冷し、続いて焼鈍処理をすることを特徴としている。焼鈍により加工の際のクラック発生が抑制されて加工後の耐食性が向上するが、これについては前述したように、焼鈍によりアルミめっき層に固溶したFe、Siが析出する効果によるものである。また急冷し、さらに焼鈍処理することでめっき密着性が飛躍的に向上する。この理由はまだ明確ではないが、鋼板の熱膨張係数は合金層あるいはめっき層のそれよりも大きく、緩やかに冷却するとその熱膨張係数の差だけ合金層あるいは鋼板に歪みが生じて、この歪みが弾性変形領域以上であればその後の焼鈍によっても除去する事は困難である。

【0024】これに対して急速に冷却すると合金層に急激に歪みが入って、脆性な合金層は微細なクラックを生じるものと推測している。このため差だけ合金層あるいは鋼板に歪みが生じて、この歪み量が弾性変形領域以上であればその後の焼鈍によっても除去する事は困難である。これに対して急速に冷却すると合金層に急激に歪みが入って、脆性な合金層は微細なクラックを生じるものと推測している。このため残留応力は開放されて合金層、めっき層にあまり蓄積せず、残留した応力も続く焼鈍処理で完全に除去する事が可能ではないかと考えられる。

【0025】このような理由からめっき後の冷却速度は非常に重要な意味を持っている。本発明においては300℃あるいはそれ以下の温度までの冷却速度を10℃/sec以上に限定する。さらに好ましくは15℃/sec以上である。冷却を300℃以下までとしているのは、前記した合金層に蓄積する歪みが合金層にクラック

を与えるまでに大きくなるには300℃以下までの冷却が必要なためである。またその後の焼鈍処理は主としてめっき層の軟質化処理、さらに残留歪みの除去のために、300~500℃、5~40時間に限定する。この焼鈍は時間が長いためにボックス焼鈍となる。従ってめっき後の冷却は常温まで冷却するものとする。焼鈍条件の限定理由は、300℃未満ではFe、Siの析出速度が極めて遅く、非常に長時間を要するため、また500℃超ではFe-Alの合金化反応が進行して寧ろめっき密着性を阻害する方向に働くため、5時間未満の焼鈍ではやはりFe、Siの析出が十分に行われないうえ、40時間超の焼鈍は生産性、コストの面で不利なためである。

【0026】次にめっき、焼鈍処理後の塗装条件について説明する。まずクロメート皮膜は、めっき欠陥部に対する耐食性付与と塗料密着性向上の目的のために行うもので、その処理液組成は従来の公知構成のものでよく、またその処理方法も浸漬、スプレー、電解、塗布など公知の方法でよい。その付着量をクロム換算で10~40 mg/m²とした。その理由は、10 mg/m²未満では、塗料の密着性が十分でなく、塗膜下腐食等を招きやすい。一方付着量が40 mg/m²を超えても、塗料の密着性は悪くなり、また製造コストの増加を意味する。次に金属粉末を含む有機樹脂皮膜の厚さを2~100 μmとした理由を説明する。厚みが2 μm未満では耐食性の向上が十分でないため、100 μmを越えると耐食性が飽和する上、プレス加工時に塗装密着性が問題となりやすくなる。また抵抗溶接性にも不都合が生じ、製造コストも嵩むためである。

【0027】このときの有機塗膜の中の金属粉添加の目的は、主として抵抗溶接性の確保にある。すなわち、有機樹脂塗膜は一般に電気伝導度が低く、これを鋼板表面に複合させたものは抵抗溶接が困難である。そこで本発明では有機樹脂塗膜中に電気伝導性の高い金属粉末を必要量分散させ、塗膜全体の導電性を高めるものである。この場合、金属粉末としてZn、Al、Mg、Cu、Ni、Sn、10%Cr以上のステンレス、またはこれらの2種以上の合金の1種または2種以上とする。その理由は、これらの金属はいずれもガソリン、あるいは酸化劣化したガソリン等に対して優れた耐食性を有するからである。金属粉末の添加量は重量20~95%とする。その理由は、20%未満では塗膜全体の導電性は不十分で、抵抗溶接が困難なためであり、95%を越えると樹脂成分が少なすぎて塗膜が膜として機能しなくなり、耐食性、塗装密着性等が劣化するためである。

【0028】さらに本発明では上記の各皮膜層が施された鋼板の上に有機結合潤滑皮膜を施してもよい。この皮膜を付与する目的は、タンク製造工程における厳しいプレス加工に対して、鋼板表面の潤滑性を改善して成形を容易にすると共に、加工後の塗膜欠陥を防止するもので

ある。この皮膜の厚さが $1\mu\text{m}$ 未満であると潤滑性が不十分であり、 $10\mu\text{m}$ を超えるような厚膜を施す事はコスト上、あるいは後工程の脱膜に手間がかかるという点で好ましくない。なおこの有機固形皮膜の構成に関しては特に限定しないが、プレス加工後の抵抗溶接工程においてこの皮膜が $1\mu\text{m}$ 以上残留すると通電不良、電極汚れなどの抵抗溶接上の問題が生じるので、抵抗溶接工程前に湯洗或いはアルカリ脱脂等の簡単な手段により溶解脱膜するようなものであることが望ましい。

【0029】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

通常の熱延、冷延工程を経た、表1に示すような鋼成分の冷延鋼板(板厚 0.8mm)を材料として、溶融アル *

* ミめっきを行った。溶融アルミめっきは無酸化炉—還元炉タイプのラインを使用し、めっき後ガスワイピング法でめっき厚みを調節し、その後空冷により 300°C までの冷却速度を調節した。この際のめっき浴組成としては基本的に $\text{Al}-2\%\text{Fe}$ として、この中に Si を添加した。このときの浴中の Fe は浴中のめっき機器やストリップから供給されるものである。さらにめっき後ボックス焼鈍炉を使用して空気中で焼鈍した。この際の溶融アルミめっき条件と焼鈍条件を表2に示す。このようにして製造した溶融アルミめっき鋼板の燃料タンクとしての性能を評価した。このときの評価方法は下に示した方法によった。

【0030】

【表1】

表 1

	No	鋼 成 分									
		($\times 10^{-2}\text{ wt}\%$)			($\times 10^{-3}\text{ wt}\%$)					(wtppm)	
		C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	Nb	B	N
本 発 明 例	1	0.4	2.9	28	17	27	45	38	—	—	38
	2	0.3	5.5	31	16	20	15	45	14	—	23
	3	0.2	4.8	33	10	15	—	61	44	25	51
	4	0.8	3.7	44	22	23	82	33	—	8	43
比	5	3.3	3.1	38	14	19	30	23	—	53	33
較	6	0.6	23.9	40	29	23	80	224	80	—	40

【0031】(1) プレス加工性評価

油圧成形試験機により、直径 50mm の円筒パンチを用いて、絞り比2.3で成形試験を行った。このときのシワ抑え圧は $500\text{kg}/\text{cm}^2$ として行い、成形性の評価は次の指標によった。

【評価基準】

- ◎：成形可能で、めっき層の欠陥無し
- ：成形可能で、めっき層にひび割れ有り
- △：成形可能で、めっき層剥離有り
- ×：成形不可能(原板に割れが発生)

【0032】(2) 加工後内面耐食性評価

上記の油圧成形試験機により、フランジ幅 20mm 、直径 50mm 、深さ 25mm の平底円筒絞り加工した試料に、次に示す6種類の燃料 20cc を入れ、シリコンゴム製のリングを介してガラスで蓋をした。これを室温にて3ヶ月間放置した後に材料の腐食状況を観察した。燃料を使用中に燃料が酸化劣化して有機酸が生成することが知られている。この状態を模擬するために、劣化ガソリンを作成した。作成方法は容器に酸素とガソリンを入 ※

※れ、 100°C 、7気圧で 10hr 保持するというものである。また燃料タンク内の燃料が減少すると、燃料補給時にタンク内に入った空気中の水分がタンクの気相部に凝結して水分が燃料内に混入する事がある。この水分の影響、ガソリン劣化の影響を把握するために、蒸留水を添加した燃料での評価も行った。

【0033】〔使用燃料〕

ガソリン

劣化ガソリン $90\% +$ 蒸留水 10%

40 メタノール $15\% +$ ガソリン $85\% +$ 蒸留水 10%

【評価基準】

- ◎：赤錆発生 0.1% 未満及び変化なし
- ：赤錆発生 0.1% 以上 1% 未満あるいは白錆極僅か
- △：赤錆発生 1% 以上 5% 未満あるいは白錆少しあり
- ×：赤錆発生 5% 以上 15% 未満あるいは白錆顕著
- XX：全面に赤錆発生

【0034】

【表2】

表 2

	No	原 板	溶 中 S i 量 (wt%)	溶 温 (℃)	付着量 (g/m ²)	めっき後300 ℃迄の冷却速度 (℃/sec)	焼 鈍 温 度 (℃)	焼 鈍 時 間 (hr)	
本 発 明	1	1	9.4	650	120	17	380	10	
	2	2	9.4	650	120	17	380	10	
	3	3	9.4	650	120	17	380	10	
	4	4	9.4	650	120	17	380	10	
	5	1	5.8	670	120	17	380	10	
	6	1	9.4	650	60	17	380	10	
	7	1	9.4	650	100	17	380	10	
	8	1	9.4	650	170	17	380	10	
	9	1	9.4	650	250	17	380	10	
	10	1	9.4	650	120	13	380	10	
比 較 例	1	5	9.4	650	120	17	380	10	
	2	6	9.4	650	120	17	380	10	
	3	1	2.5	700	120	17	380	10	
	4	1	12.8	650	120	17	380	10	
	5	1	9.4	650	25	17	380	10	
	6	1	9.4	650	330	17	380	10	
	7	1	9.4	650	120	7	380	10	
	8	1	9.4	650	120	17	250	10	
	9	1	9.4	650	120	17	520	10	
	10	1	9.4	650	120	17	380	2	
	11	1	9.4	650	120	17	無 し		
	12	1	熔融Pb-8 %Sn合金めっき(両面100g/m ²) + 磷酸塩処理						
	13	1	電気亜鉛めっき(片面:40g/m ²) + クロメート処理(片面Cr:60mg/m ²)						

【0035】

【表3】

表 3

	No.	プレス 加工性	内 面 耐 食 性			総合評価
			①	②	③	
本 発 明	1	◎	◎	○	○	◎
	2	◎	◎	○	○	◎
	3	◎	◎	○	○	◎
	4	◎	◎	○	○	◎
	5	◎	◎	○	○	◎
	6	◎	◎	○~△	○~△	○
	7	◎	◎	○	○	◎
	8	◎~○	◎	○	○	◎
	9	○	◎	○	○	○
	10	◎~○	◎	○	○	○
比 較 例	1	×	◎	○	○	×
	2	×	◎	○	○	×
	3	△	×	××	×~××	××
	4	◎~○	◎	△	△	△
	5	◎	△	×	×	×
	6	△	◎	△	○	×
	7	△	◎	○	○	×
	8	○	△	×	△~×	×
	9	△	△	×	△~×	×
	10	○	△	×	△~×	×
	11	○~△	△	×	△~×	×
	12	◎	◎	×	△	×
	13	◎	○	××	×	××

【0036】表3にこれらの評価結果をまとめた。銅成分としてCが多くTi, Nbが少ないような鋼板（比較例1）あるいはSi, Alが多いような鋼板（比較例2）を使用するとプレス成形時に原板割れを引き起こす。またSi量が少ない場合（比較例3）や焼鈍温度が高すぎる場合（比較例9）は、合金層が発達して加工時にめっき剥離を引き起こす。さらに付着量が多すぎるとき（比較例6）やめっき後冷却速度が遅すぎるとき（比較例7）にもめっき密着性という面で問題がある。一方Si量が多すぎると（比較例4）と、やや耐食性に劣る点があり、めっき付着量が少なくなるとき（比較例5）や焼鈍が十分でないとき（比較例8, 10）、めっき後の焼鈍を行わないとき（比較例11）には加工時にめっきにクラックが入って加工後の耐食性に劣る。これらの条件が全て適当であると本発明例に示すように良好な加工性（密着性、加工後耐食性）を示す。

【0037】実施例2

実施例1の表2中本発明例1, 3の試料を使用して、種々の条件で塗装を行った。まず塗装前処理としてクロメート処理を以下に示した方法で行った。下に示した浴に鋼板を浸漬し、ロールで絞って付着量を調整した。付着量としてはクロム換算値として化学分析で測定した。

CrO₃: 50g/l H₂PO₄: 20g/l

浴温: 50℃

続いて樹脂塗装を行った。金属粉末と有機樹脂からなる * 50

* 固形分と溶剤を混合した懸濁液を作成し、これをロールコーターで鋼板表面に塗布し、乾燥、焼き付けする事で様々な付着量を製造した。また最外層の有機皮膜は浴温60℃で溶解した固形分をロールコーターで鋼板表面に塗布し、熱風乾燥することで得た。こうして製造した材料の性能を評価した。方法は基本的に実施例1と同一の方法による。しかし、この場合には塗膜の成形性が問題となるため、プレス成形性の評価基準は次を使用した。

【0038】〔評価基準〕

◎: 成形可能で、塗膜の欠陥無し

○: 成形可能で、塗膜にひび割れ有り

△: 成形可能で、塗膜剥離有り

×: 成形不可能（原板に割れが発生）

【0039】またこれに加えて抵抗溶接性評価として、スポット溶接性を評価した。

・抵抗溶接性評価

下記に示した溶接条件でスポット溶接を行った。但し有機潤滑皮膜を塗布した材料については、60℃以上で湯洗を行った後、評価に供した。

〔溶接条件〕

電 極: クロム-銅合金

溶 接: 二重かさね

加圧力: 400kg

通電時間: 30sec

溶接電流: 12KA

【評価基準】 溶接部の断面を観察

○：溶接部全域にわたって健全なナゲットが形成されている

×：部分的にしか、あるいは全くナゲットが形成されていない

【0040】塗装条件を表4に、また評価結果を表5にまとめた。本発明で製造したものは非常に良好な耐食性を有する。しかしクロメートの付着量が少なすぎる、あるいは多すぎると（比較例1、2）塗膜密着性にやや難がある。また膜厚が厚すぎるときや塗膜中の金属粉量が少ないときには（比較例4、5）溶接性に劣る。塗膜中 *

*の金属粉量が逆に多すぎると健全な膜を形成できずに、塗装密着性が劣化する。塗膜の膜厚が薄いと（比較例3）相対的には耐食性は低い。本発明においては、本発明例1、2のように、金属粉入りの塗膜単独でも十分な性能を有するが、塗膜上層にさらに潤滑皮膜層を設けることでプレス成形性を向上させているものである。その潤滑皮膜の膜厚が薄ければ（比較例7）、その効果は十分には出てこない。

【0041】

【表4】

表 4

	No.	塗装原板 表2	塗 装 条 件			
			Cr量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	塗膜厚、 μm (μm)	金属粉 (%)	潤滑皮膜 (μm)
本 発 明 例	1	本発明1	30	50 (エポキシ)	70	無し
	2	本発明3	30	50 (エポキシ)	70	無し
	3	本発明1	10	50 (エポキシ)	70	2
	4	本発明1	40	50 (エポキシ)	70	2
	5	本発明1	30	50 (フェノキシ)	70	2
	6	本発明1	30	50 (ポリエステル)	70	2
	7	本発明1	30	2 (エポキシ)	70	2
	8	本発明1	30	100 (エポキシ)	70	2
	9	本発明1	30	50 (エポキシ)	20	2
	10	本発明1	30	50 (エポキシ)	95	2
	11	本発明1	30	50 (エポキシ)	70	1
	12	本発明1	30	50 (エポキシ)	70	10
比 較 例	1	本発明1	<u>5</u>	50 (エポキシ)	70	2
	2	本発明1	<u>60</u>	50 (エポキシ)	70	2
	3	本発明1	30	<u>1</u> (エポキシ)	70	2
	4	本発明1	30	<u>150</u> (エポキシ)	70	2
	5	本発明1	30	50 (エポキシ)	<u>10</u>	2
	6	本発明1	30	50 (エポキシ)	<u>98</u>	2
	7	本発明1	30	50 (エポキシ)	70	<u>0.5</u>

注) アンダーラインは本発明以外の条件

【0042】

【表5】

表 5

	No	溶接性	プレス加工性	内 面 耐 食 性			総合評価
				①	②	③	
本 発 明 例	1	○	○	◎	◎	◎	○
	2	○	○	◎	◎	◎	○
	3	○	◎	◎	◎	◎	◎
	4	○	◎	◎	◎	◎	◎
	5	○	◎	◎	◎	◎	◎
	6	○	◎	◎	◎	◎	◎
	7	○	◎	◎	◎	◎	◎
	8	○	○	◎	◎	◎	○
	9	○	◎	◎	◎	◎	◎
	10	○	○	◎	◎	◎	○
	11	○	◎	◎	◎	◎	◎
	12	○	◎	◎	◎	◎	◎
比 較 例	1	○	○~△	◎	△	△	△
	2	○	○~△	◎	◎	◎	△
	3	○	◎	◎	○	○	○
	4	×	△	◎	◎	◎	×
	5	×	◎	◎	◎	◎	×
	6	○	△	◎	◎	◎	×
	7	○	○	◎	◎	◎	○

【0043】

【発明の効果】本発明は、通常のガソリンや酸化劣化したガソリンは勿論のこと、メタノール、エタノール等のアルコール燃料、あるいはこれらアルコール混合ガソリンに対して優れた耐食性を発揮し、かつタンク製造工程において今後増すと予想される苛酷なプレス条件に対し *

* 十分に耐え得る優れたプレス加工性を有し、加工後の耐食性の劣化も殆ど無く、しかも抵抗溶接性にも劣ることの無く、さらにPbを使用せず環境への負荷も少ない燃料タンク用防錆鋼板の製造法を提供するもので、産業の発展に貢献するところ極めて顕著である。

30

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 伸義

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.